

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Übersetzung der
europäischen Patentschrift
(87) EP 0 650 950 B 1
(10) DE 694 07 536 T 2

(51) Int. Cl.⁶:
C 07 C 29/151
C 01 B 3/38

DE 694 07 536 T 2

(21) Deutsches Aktenzeichen: 694 07 536.1
(86) Europäisches Aktenzeichen: 94 307 875.8
(86) Europäischer Anmeldetag: 26. 10. 94
(87) Erstveröffentlichung durch das EPA: 3. 5. 95
(87) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 29. 12. 97
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 16. 4. 98

(30) Unionspriorität:
269117/93 27. 10. 93 JP

(73) Patentinhaber:
Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Wuesthoff & Wuesthoff,
81541 München

(84) Benannte Vertragstaaten:
DE, FR, GB

(72) Erfinder:
Hiramatsu, Yasushi, c/o Niigata Works, Mitsubishi,
Niigata-shi, Niigata-ken, JP; Hashimoto, Osamu,
c/o Niigata Works, Mitsubishi, Niigata-shi,
Niigata-ken, JP; Uematsu, Shoji, c/o Niigata Works,
Mitsubishi, Niigata-shi, Niigata-ken, JP; Koseki,
Toshio, Mitsubishi Gas Chem.Comp.Inc.,
Chiyoda-ku, Tokyo, JP

(54) Verfahren zur Herstellung von Methanol

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 07 536 T 2

11.12.97

94 307 875 8

mitsubishi gas chemical company, inc.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methanol und spezieller ein Verfahren zur Synthese von Methanol aus Kohlenwasserstoffen mit einem Fluidbett-Katalysatorreaktor.

Methanol wird in großen Mengen verwendet, da es nahezu frei ist von Umweltverunreinigungen und leicht zu transportieren ist, und es ist erforderlich, eine Vorrichtung im ultragroßen Maßstab zu entwickeln, die in der Lage ist 5000 t/d, 10000 t/d oder mehr Methanol zu erzeugen.

In den jüngsten Jahren ist, um eine derartige Vorrichtung im ultragroßen Maßstab zur Herstellung von Methanol zur Verwendung als Treibstoff zu entwickeln, die Entwicklung eines Fluidbett-Katalysatorreaktors im Gange. Zum Beispiel beschreiben die JP-A-60/84142, JP-A-60/122040 und JP-A-60/106523 (entsprechend der US-PS 4 666 945) Verfahren zur Herstellung von Fluidkatalysatoren zur Synthese von Methanol. Ferner beschreibt die JP-A-63/211246 (entsprechend der US-PS 4 956 392) Katalysatoren und Reaktionsbedingungen zur Synthese von Methanol mit einem Fluidbett.

Das größte Problem bei der Entwicklung der oben angegebenen Vorrichtung im großen Maßstab zur Herstellung von Methanol besteht darin, die Kapazität einer Gasreformievorrichtung zur Herstellung eines Synthesegases aus Kohlenwasserstoffen zu erhöhen. Eine übliche Dampfreformievorrichtung verwendet ein System von exter beheizten Reaktionsrohren in einem Reformierofen, und wenn die Kapazität einer Vorrichtung zur Herstellung von Methanol erhöht wird, beträgt das Kapazitätlimit der Vorrichtung 1500 bis 2000 t/d.

Ein Verfahren unter Anwendung der Kombination von Dampfreformieren und einer partiellen Oxidation hat als Verfahren zum Gasreformieren mit einer Vorrichtung im großen Maßstab Beachtung gefunden. Dieses Verfahren wird wie folgt durchgeführt. Ein Kohlenwasserstoff und Dampf werden vermischt und einer primären Reformierreaktion unterworfen. Dann wird Sauerstoff zugesetzt und eine partielle Oxidation und eine sekundäre Reformierreaktion werden durchgeführt. Das erhaltene Gas mit einer hohen Temperatur wird als Wärmequelle für die erste Reformierreaktion verwendet. Vorteilhafterweise erfordert dieses Verfahren keine äußere Wärmezufuhr, noch erfordert es einen Reformierofen, in dem Reaktionsrohre extern beheizt werden. Daher kann ein Synthesegas mit einem hohem Druck erhalten werden, und die Synthesereaktion des Synthesegases kann direkt durchgeführt werden ohne Erhöhung des Drucks des Synthesegases.

mit einem Kompressor. So wird die Reformierreaktion unter hohem Druck durchgeführt, wobei die Kapazität der Vorrichtung dafür leicht erhöht werden kann.

Die US-PS 4 666 680, 5 112 578 und 5 156 821 beschreiben spezielle Strukturen von Reaktoren vom Selbstwärmeaustauscher-Typ, in denen die primären und sekundären Reformierstufen durchgeführt werden.

Die Reaktion zum Reformieren eines Kohlenwasserstoffes mit Dampf wird durch die folgenden Reaktionsgleichungen angegeben:



Bei der Entwicklung einer Vorrichtung im großen Maßstab zur Herstellung von Methanol ist es erwünscht, die Energieeffizienz zu verbessern und bezüglich der Gasreformiervorrichtung ist man dabei, einen Reaktor vom Selbstwärmeaustauscher-Typ zu entwickeln zur Durchführung der ersten Reformierreaktion und der zweiten Reformierreaktion, wie oben beschrieben. Für eine Vorrichtung zur Synthese von Methanol ist die Entwicklung eines Fluidbett-Katalysatorreaktors im Gange, wie bereits angegeben, während die Gasströmungsgeschwindigkeit 0,4 bis 0,6 m/s sein muß, um einen optimalen Fluidisierungszustand eines Katalysators zu erreichen, wie in der US-PS 4 956 392 angegeben. Daher ist die Menge an Einspeisgas in einen Methanol-synthesereaktor definiert und es ist erforderlich, die Menge an zirkulierendem Gas soweit wie möglich herabzusetzen. Wenn das Synthesegas-Zirkulationsverhältnis (Menge an zirkulierendem Gas/Menge an Synthesegas) herabgesetzt wird, nimmt die Konzentration an Kohlenoxiden (CO + CO₂) in einem Einspeisgas in den Methanol-synthesereaktor zu, und die Temperatur in dem Reaktor neigt ebenfalls dazu, zuzunehmen. Als Ergebnis nimmt die Menge an Nebenprodukten, wie Paraffin, zu und die Aktivität des Katalysators kann in einem hohen Maße abnehmen.

Bei einem Reaktor vom Selbstwärmeaustauscher-Typ, bei dem die primäre Reformierreaktion, partielle Oxidationsreaktion und sekundäre Reformierreaktion durchgeführt werden, reagiert hauptsächlich Wasserstoff in einem Gas von der primären Reformierreaktion mit Sauerstoff, um die Konzentration an Kohlenoxiden (CO + CO₂) in einem Synthesegas zu erhöhen. Das heißt, die Konzentration an Kohlenoxiden (CO + CO₂) in dem in einen Methanol-synthesereaktor einzuspeisenden Synthesegas nimmt zu. Die Vorrichtung zur Herstellung von Methanol umfaßt eine Gasreformiervorrichtung mit einem Reaktor vom Selbstwärmeaustauscher-Typ, bei dem die primäre Reformierreaktion, teilweise Oxidation und sekundäre Reformierreaktion durchgeführt werden und eine Methanol-synthesevorrichtung mit einem Fluidbett-Katalysatorreaktor. Daher sind spezielle Reaktionsbedingungen und Verbesserungen des Methanol-syntheseverfahrens erforderlich.

derlich, um eine Vorrichtung im großen Maßstab zur Herstellung von Methanol zu entwickeln, wobei die Vorrichtung eine hohe Energieeffizienz aufweist.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Methanol zu entwickeln, das eine hohe Energieeffizienz zeigt und die Herstellung von Methanol in einer Vorrichtung im großen Maßstab erlaubt.

Es ist ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu entwickeln zur Herstellung von Methanol, das eine hohe Energieeffizienz ergibt und eine Gasreformierstufe umfaßt, umfassend die Stufen eines ersten Reformierens, einer partiellen Oxidation und eines zweiten Reformierens, und eine Methanolsynthesestufe unter Anwendung eines Fluidbett-Katalysatorreaktors, in dem die obigen beiden Stufen (Gasreformierstufe und Methanolsynthesestufe) durchgeführt werden können mit einer Vorrichtung, deren Kapazität erhöht ist.

Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Herstellung von Methanol, umfassend eine erste Reformierstufe der katalytischen Umsetzung eines Kohlenwasserstoffes als Rohmaterial mit Dampf, eine partielle Oxidationsstufe der partiellen Oxidierung eines Ausgangsgases aus der obigen ersten Reformierstufe durch Zusatz von Sauerstoffgas, eine zweite Reformierstufe der katalytischen Umsetzung eines Ausgangsgases aus der obigen partiellen Oxidationsstufe mit Dampf, eine Stufe der Anwendung eines Gases mit hoher Temperatur, erhalten aus der zweiten Reformierstufe, als Wärmequelle für die erste Reformierstufe, eine Stufe der Synthesegasherstellung durch Abtrennung von Dampf aus dem als die oben angegebenen Wärmequelle verwendeten Gas zur Herstellung eines Synthesegases, und eine Stufe der Methanolsynthese, umfassend das Einführen des Synthesegases in einen Methanolsynthesereaktor mit einem Fluidbettkatalysator, wobei:

- ein Anteil eines Gases aus dem Methanolsynthesereaktor erneut in den Methanolsynthesereaktor als umlaufendes Gas zusammen mit dem Synthesegas eingeleitet wird,
- ein restlicher Teil des Gases aus dem Methanolsynthesereaktor in die erste Reformierstufe als Spülgas zusammen mit dem Kohlenwasserstoff als Rohmaterial eingeleitet wird, und
- mindestens eine Stufe, ausgewählt aus (a), (b), (c) und (d), durchgeführt wird, um das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenoxiden in einem Speisegas, das in den Methanolsynthesereaktor eingeleitet wird, angegeben durch $[H_2/(2CO + 3CO_2)]$ auf 1,0 bis 2,7 zu bringen und das Molverhältnis CO_2/CO in dem Speisegas auf 0,6 bis 1,2 zu bringen,

- (a) Einleiten des Synthesegases in den Methanolsynthesereaktor, nachdem Kohlendioxidgas von dem Synthesegas entfernt worden ist;
- (b) Entfernen von Kohlendioxidgas von einem Teil des Spülgases und Einleiten jenes Teils des Spülgases in den Methanolsynthesereaktor zusammen mit dem Synthesegas;

- (c) Kühlen des in der Methanolsynthesestufe erhaltenen Gases mittels der Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet werden soll, und/oder durch Sauerstoff niedriger Temperatur, der in der Gasreformierstufe verwendet werden soll, um das Gas in ein Speisegas und rohes Methanol zu trennen, das eine große Menge Kohlendioxidgas lösen kann, und Einleiten des Speisegases als umlaufendes Gas in den Methanolsynthesereaktor zusammen mit dem Synthesegas, und
- (d) Abtrennen von Wasserstoff von einem Teil des Spülgases und Einleiten des abgetrennten Wasserstoffs in den Methanolsynthesereaktor zusammen mit dem Synthesegas

Fig. 1 ist ein Fließschema, das die Einleitung eines Synthesegases, hergestellt durch Entfernung einer vorbestimmten Menge an Kohlendioxidgas mit rohem Methanol, in einen Methanol-synthesereaktor zeigt.

Fig. 2 ist ein Fließschema, das die Einleitung eines Spülgases, hergestellt durch Entfernung einer vorbestimmten Menge an Kohlendioxidgas mit rohem Methanol, in einen Methanolsynthesereaktor zeigt.

Fig. 3 ist ein Fließschema, das die Einleitung eines Gasteils zeigt, der von einem Gas aus einem Methanolsynthesereaktor abgetrennt worden ist durch Kühlen des Gases mittels Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff, der in einer Gasreformierstufe verwendet wird, und der sensiblen Wärme eines Niedertemperatur-Sauerstoffgases, das in der Gasreformierstufe verwendet wird, in einen Methanolsynthesereaktor als umlaufendes Gas zusammen mit einem Synthesegas.

Fig. 4 ist ein Fließschema, das die Einleitung von Wasserstoff zeigt, der von einem Teil eines Spülgases mit einer Druckschwankungsabsorptions-(PSA)-Vorrichtung abgetrennt worden ist, in einen Methanolsynthesereaktor.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind sorgfältige Untersuchungen durchgeführt worden, um die obigen Probleme einer Vorrichtung zur Herstellung von Methanol zu überwinden, umfassend eine Gasreformierzvorrichtung unter Anwendung eines Reaktors vom Selbstwärmeaus-tauscher-Typ zur Durchführung der ersten Reformierreaktion, partiellen Oxidation und zweiten Reformierreaktion und eine Methanolsynthesevorrichtung unter Anwendung eines Fluidbett-Katalysatorreaktors. Als Ergebnis hat es sich gezeigt, daß eine Vorrichtung zur Herstellung von Methanol, die hohe Ausbeuten erreichen kann sowie eine hohe Energieeffizienz und die eine Vergrößerung der Kapazität der Vorrichtung erlaubt, erhalten werden kann durch Definition der Zusammensetzung eines Einspeisgases in einen Methanolsynthesereaktor.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren, bei dem eine geeignete Zusammensetzung eines Einspeisgases in einen Methanolsynthesereaktor mit hoher Energieeffizienz erreicht wird, umfaßt typischerweise

- a) eine erste Reformierstufe des Mischens eines Teils des Spülgases mit dem Kohlenwasserstoff als Rohmaterial zur Erzeugung eines gemischten Gases, Einstellen von 40 bis 80 Mol-% des gemischten Gases auf ein Molverhältnis (D/K), von Dampf (D) zu Kohlenwasserstoff (K) von 1,5 bis 4,0 und Einleiten des eingestellten gemischten Gases in die erste Reformierstufe zur Durchführung der ersten Reformierreaktion, so daß an den Auslaßöffnungen der Reaktionsrohre ein Druck von 25 bis 95 Atmosphären und eine Temperatur von 700 bis 800°C herrscht,
- b) eine partielle Oxidationsstufe der Zugabe von Sauerstoffgas in einer Menge von 0,40 bis 0,46 Mol pro Mol Gesamtkohlenstoff des Kohlenwasserstoffs als Ausgangsmaterial zu einem ersten reformierten Gas und einem Rest des oben angegebenen gemischten Gases zur Durchführung einer partiellen Oxidation, und
- c) eine Stufe der Verwendung eines zweiten reformierten Gases, das aus der zweiten Reformierstufe erhalten worden ist, als Wärmequelle für die erste Reformierstufe, des Abtrennens von nicht umgesetztem Dampf durch Wärmerückgewinnung und Kühlen und des Einleitens des Synthesegases in den Methanolsynthesereaktor.

Das Synthesegas wird typischerweise in den Methanolsynthesereaktor über eine Kompressionsstufe eingeleitet.

Um die obige Zusammensetzung eines Einspeisgases in den Methanolsynthesereaktor so zu erhalten, daß eine höhere Energieeffizienz erhalten werden kann, kann das folgende Verfahren angewandt werden.

1) Kohlendioxidgas wird von einem reformierten Gas, das in der Gasreformierstufe erhalten worden ist, oder einem Spülgas aus der Methanolsynthesestufe entfernt, und der Rest wird in den Methanolsynthesereaktor eingeleitet.

2) Die Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet wird, und/oder die sensible Wärme eines Niedertemperatur-Sauerstoffgases, das in der Gasreformierstufe verwendet wird, wird als Kühlquelle in der Methanolsynthesestufe verwendet.

3) Sauerstoff, der von einem Spülgas aus der Methanolsynthesestufe mit einer PSA-(Druckschwankungsabsorptions)-Vorrichtung abgetrennt worden ist, wird in die Methanolsynthesestufe eingeleitet.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden im Detail erläutert.

Um die Zusammensetzung eines Einspeisgases in den Methanolsynthesereaktor unter Verwendung eines Fluidkatalysators in den obigen Bereich zu bringen, müssen verschiedene Faktoren in Betracht gezogen werden, wie die Zusammensetzung des in die Methanolsynthesestufe einzuleitenden Synthesegases, das Reaktionsverhältnis in den Methanolsynthesereaktor, das

Mengenverhältnis eines Spülgases aus der Methanolsynthesestufe, das Mengenverhältnis zwischen dem Synthesegas und dem umlaufenden Gas und ähnliches, während die Zusammensetzung des Synthesegases aus der Gasreformierstufe der Hauptfaktor ist, der die Zusammensetzung des Einspeisgases beeinflußt.

Bei der Gasreformierstufe wird im allgemeinen ein natürliches Gas, bestehend hauptsächlich aus Methan als Kohlenwasserstoff, als Rohmaterial verwendet, während LPG und Naphtha ebenfalls an einigen Stellen verwendet werden. Ferner wird zur Verbesserung des Einheitserfordernisses des Rohmaterials ein Spülgas aus der Methanolsynthesestufe ebenfalls zusammen mit dem Kohlenwasserstoff verwendet. Ein nickelhaltiger Katalysator wird im allgemeinen als Dampfreformerkatalysator verwendet, und zur Vermeidung der Desaktivierung des Katalysators ist es erforderlich, den als Rohmaterial verwendeten Kohlenwasserstoff vorher von Schwefel zu befreien.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann, um die Zusammensetzung eines Einspeisgases in den Methanolsynthesereaktor in den obigen Bereich zu bringen, so daß eine höhere Energieeffizienz erreicht werden kann, ein Teil des Spülgases aus der Methanolsynthesestufe mit Kohlenwasserstoff als Rohmaterial vermischt werden, und 40 bis 80 % des gemischten Gases können in die Rohre für die erste Reformierreaktion eingeleitet werden, nachdem das Molverhältnis Dampf/Gesamtkohlenstoff des Rohmaterials (D/K) auf 1,5 bis 4,0 eingestellt worden ist. Dieses in die Rohre für die erste Reformierreaktion eingeleitete gemischte Gas wird vorzugsweise auf etwa 400 bis 550°C erhitzt.

Wenn die Menge an gemischten Gas (Gemisch aus Spülgas und Kohlenwasserstoff) die vorbei geht (d.h. die Menge an gemischten Gas, das in die partielle Oxidation eingeleitet wird) zu groß ist, sind die Mengen an Kohlenwasserstoff als Rohmaterial und Dampf, die in der ersten Reformierreaktion verwendet werden, gering und die Menge an entstandenem Wasserstoff ist gering. Als Ergebnis nimmt das stöchiometrische Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenoxiden in dem Ausgangsgas, das in den Methanolsynthesereaktor eingespeist wird, ab und die Menge an verwendetem Sauerstoff zur partiellen Oxidation nimmt zu. In der vorliegenden Beschreibung bezieht sich „stöchiometrisches Verhältnis“ auf ein Molverhältnis $[H_2/(2CO + 3CO_2)]$ in dem Einspeisgas in dem Methanolsynthesereaktor.

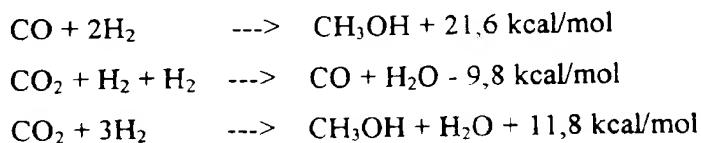
Wenn die Menge an gemischten Gas, das vorbei geht, zu klein ist, ist die Menge an gemischten Gas, das in die erste Reformierreaktion eingespeist wird, groß und die Mengen an Kohlenwasserstoff als Rohmaterial und Dampf sind groß. Als Ergebnis nimmt das Molverhältnis CO_2/CO (im folgenden als „ CO_2 -Verhältnis“ bezeichnet) in dem Einspeisgas in dem Methanolsynthesereaktor zu.

In der Dampfreformierreaktion wird das gemischte Gas aus Kohlenwasserstoff und Dampf indirekt durch Rohre der ersten Reformierreaktion zur Durchführung einer ersten katalytischen Reformierreaktion so erhitzt, daß die aus den Rohren der ersten Reformierreaktion austretenden Substanzen typischerweise einen Druck von 25 bis 95 Atmosphären und eine Temperatur von 700 bis 800°C aufweisen. Das erste reformierte Gas und ein Rest des gemischten Gases (aus Spülgas und Kohlenwasserstoff als Rohmaterial) kann in eine Brennkammer zusammen mit Sauerstoffgas in einer Menge von 0,40 bis 0,46 Mol pro Mol Gesamtkohlenstoff der Kohlenwasserstoffe als Rohmaterial eingeleitet werden, um eine partielle Oxidationsreaktion und eine anschließende zweite Reformierreaktion durchzuführen. Das entstandene reformierte Gas mit hoher Temperatur wird verschiedenen Wärmegewinnungsstufen unterworfen und dann gekühlt, um ein Synthesegas zu bilden, enthaltend als wirksame Bestandteile Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgas.

Das erste reformierte Gas wird partiell oxidiert und dann der zweiten Reformierreaktion unterworfen. Als Ergebnis wird der Druck in der Gasreformiervorrichtung erhöht und die Kraft, die für einen Kompressor erforderlich ist, um das Gas zu komprimieren, kann verringert werden. Daher kann die Energieeffizienz bei dem Methanolverfahren verbessert werden. Ferner kann die Größe der Gasreformiervorrichtung verkleinert werden, da sie bei erhöhtem Druck arbeiten kann, und die verringerte Größe der Gasreformiervorrichtung ist vorteilhaft zur Vergrößerung der Kapazität der Methanolherstellungsvorrichtung.

Ferner ist, wenn das zweite reformierte Gas als Wärmequelle für die erste Reformierreaktion verwendet wird, der Unterschied zwischen dem Druck im Inneren der Rohre für die erste Reformierreaktion und dem Druck des Heizgases gering. Als Ergebnis kann ein Reaktor vom Wärmeaustauscher-Typ verwendet werden und es ist kein extern beheizter Reformierofen erforderlich. Daher kann eine Gasreformiervorrichtung, die bei höherem Druck arbeiten kann, angewandt werden und gleichzeitig ist es auch leicht, eine Erhöhung der Kapazität der Vorrichtung zu erreichen. Ferner ist, wenn der Druck der Gasreformiervorrichtung entsprechend eingestellt wird, daß er höher ist als der Druck der Methanolsynthesevorrichtung, kein Kompressor für das Synthesegas erforderlich.

Ein Fluidbett-Katalysatorreaktor wird als Methanolsynthesereaktor angewandt, in dem das Methanol aus Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidgas nach den folgenden Reaktionsgleichungen synthetisiert wird:



Im allgemeinen wird ein kupferhaltiger Katalysator für die Methanolsynthesereaktion verwendet, und die Reaktion wird bei einer Temperatur von 200 bis 300°C bei einem Druck von 60 bis 120 Atmosphären durchgeführt.

Als Fluidkatalysator für die Methanolsynthese wird im allgemeinen ein Katalysator verwendet, der hergestellt worden ist unter Verwendung eines festen Trägers, wie Siliciumdioxid, Tonerde oder Zirkonium, für die Katalysatorkomponente, und der Katalysator besitzt einen Teilchendurchmesser von 1 bis 250 μm .

Bei der Methanolsynthese wird ein Fluidbett-Katalysatorreaktor mit Wärmeübertragungsrohren im Inneren verwendet, und die Reaktionswärme wird durch die Wärmeübertragungsrohre an gesättigtes Wasser übertragen, wodurch Dampf mit hohem Druck von 20 bis 60 Atmosphären, vorzugsweise 25 bis 55 Atmosphären, gewonnen wird.

Der erhaltene Dampf mit hohem Druck kann als Dampf für die Gasreformierstufe verwendet werden, wodurch er die Energieeffizienz des Methanolherstellungsverfahrens verbessern kann, wenn er als Kraftquelle für einen Synthesegaskompressor, einen Synthesegaszirkulator oder einen Kompressor für Kohlenwasserstoffgas als Rohmaterial verwendet wird.

Eine Sauerstoffabtrennvorrichtung zur Erzeugung von Sauerstoff für die partielle Oxidation wendet ein kryogenes Trennverfahren an, und das für die partielle Oxidation verwendete Sauerstoffgas besitzt im allgemeinen eine Reinheit von mindestens 98 %. Wenn flüssiger Sauerstoff in die Gasreformierstufe eingeleitet wird, werden die Verdampfungswärme davon und die sensible Wärme von Niedertemperatur-Sauerstoffgas als Kühlquelle für die Methanolsynthesestufe verwendet, d.h. eine Kühlquelle, die in einem Kondensator zur Abtrennung von rohem Methanol angewandt wird, so daß die Energieeffizienz der Methanolherstellungsstufe verbessert werden kann.

Gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt das stöchiometrische Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenoxiden $[\text{H}_2/(2\text{CO} + 3\text{CO}_2)]$ in dem Einspeisgas in den Methanolsynthesereaktor 1,0 bis 2,7, vorzugsweise 1,1 bis 2,0, insbesondere 1,2 bis 1,8. Wenn das obige stöchiometrische Verhältnis kleiner ist als 1,0, ist die Ausbeute an Methanol, bezogen auf Kohlenoxide $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ [im folgenden als „ $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ -Ausbeute“ bezeichnet], niedrig. Wenn es höher ist als 2,7, ist die Volumenproduktivität an Methanol niedrig.

Die US-PS 4 782 096 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Methanol unter Verwendung von Synthesegas mit einem stöchiometrischen Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlendioxid $[\text{H}_2/(2\text{CO} + 3\text{CO}_2)]$ von 1,0 oder niedriger, durch Zusatz eines Wasserstoff-anreichernden Gases zu einem Synthesegas.

Üblicherweise wird angenommen, daß das optimale stöchiometrische Verhältnis der Zusammensetzung eines Gases, das in den Methanolsynthesereaktor eingespeist wird, 1,0 ist. Gemäß der vorliegenden Erfindung hat es sich jedoch nach detaillierten Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen der Produktivität und der Ausbeute an Methanol unter Anwendung eines Fluidbett-Katalysatorreaktors gezeigt, daß das optimale stöchiometrische Verhältnis bei einer praktischen Vorrichtung größer als 1,0 ist. Ferner unterscheidet sich das optimale stöchiometrische Verhältnis auch abhängig von dem CO₂-Verhältnis (Molverhältnis CO₂/CO) eines in den Reaktor eingespeisten Gases. Wenn das CO₂-Verhältnis z.B. 1,2 beträgt, ist das optimale stöchiometrische Verhältnis 1,7 bis 2,1, und wenn das CO₂-Verhältnis 0,6 ist, ist das optimale stöchiometrische Verhältnis 1,0 bis 2,7.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das CO₂-Verhältnis des Einspeisgases in den Methanolsynthesereaktor unter Anwendung eines Fluidbett-Katalysatorreaktors 0,6 bis 1,2, vorzugsweise 0,6 bis 1,0. Wenn das CO₂-Verhältnis zu klein ist, neigt die Temperatur in dem Reaktor dazu zuzunehmen und die Menge an Nebenprodukten, wie Paraffin, kann zunehmen. Ferner kann der Katalysator weitgehend desaktiviert werden. Wenn das CO₂-Verhältnis zu hoch ist, nimmt die Ausbeute an Methanol, bezogen auf (CO + CO₂), ab und die Menge an gebildetem H₂O nimmt zu. So neigt der Katalysator auch dazu, desaktiviert zu werden.

Bei dem Reaktor vom Selbstwärmeaustauscher-Typ zur Durchführung der ersten Reformierung, partiellen Oxidation und zweiten Reformierung wird Wasserstoff durch partielle Oxidation, wie oben beschrieben, verbraucht, und daher nimmt das stöchiometrische Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenoxiden in dem Einspeisgas in den Methanolsynthesereaktor ab. Ferner nimmt mit einer Zunahme der Menge an Kohlenwasserstoff mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen in dem Kohlenwasserstoff als Rohmaterial das stöchiometrische Verhältnis weiter ab. Wie einer derartigen Abnahme des stöchiometrischen Verhältnisses Rechnung getragen werden kann, wird unten erläutert.

Um einer Abnahme des stöchiometrischen Verhältnisses Rechnung zu tragen, kann zunächst Kohlendioxidgas von dem Synthesegas in Stufe (a) entfernt werden. Kohlendioxidgas kann durch verschiedene Methoden entfernt werden. Zum Beispiel kann das Kohlendioxidgas entfernt werden, in dem man das in der Methanolsynthesestufe erhaltene rohe Methanol das Kohlendioxidgas absorbieren läßt. Das rohe Methanol kann gekühlt werden mittels der Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet wird, und/oder durch Niedertemperatur-Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet wird, und/oder durch Niedertemperatur-Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet wird vor dem Absorbieren des Kohlendioxidgases.

Ferner können die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs, der in der Gasreformierstufe verwendet wird, und die sensible Wärme von Niedertemperatur-Sauerstoffgas, das in der Gasreformierstufe verwendet wird, ebenfalls als Kühlquelle für einen Kondensator angewandt werden, der zum Abtrennen von rohem Methanol verwendet wird, und wenn die Temperatur zum Kühlen des rohen Methanols herabgesetzt wird, nimmt die Menge an gelöstem CO₂ zu. Als Ergebnis nimmt das stöchiometrische Verhältnis in dem Einspeisgas in dem Methanolsynthesereaktor zu und das CO₂-Verhältnis nimmt ab. Daher wird so eine Gaszusammensetzung erhalten, die günstiger ist für den Fluidbett-Katalysatorreaktor.

Um der Abnahme des stöchiometrischen Verhältnisses Rechnung zu tragen, gibt es eine andere Methode, bei der Kohlendioxidgas von einem Teil des Spülgenes aus der Methanolsynthesestufe in Stufe (b) entfernt wird, und daß ein Teil des Spülgenes in den Methanolsynthesereaktor zusammen mit dem Synthesegas eingespeist wird. In diesem Falle kann das Kohlendioxid ebenfalls nach der obigen Methode entfernt werden. Außerdem nimmt, wenn Kohlendioxidgas wie oben entfernt wird, das CO₂-Verhältnis in dem Einspeisgas in den Methanolsynthesereaktor ab, und es ist daher erforderlich, das CO₂-Verhältnis zu steuern.

Um der Abnahme des stöchiometrischen Verhältnisses Rechnung zu tragen, gibt es ein weiteres Verfahren, bei dem Wasserstoff von einem Teil des Spülgenes in Stufe (d) abgetrennt und der abgetrennte Wasserstoff in den Methanolsynthesereaktor zusammen mit dem Synthesegas eingespeist wird. In diesem Falle kann eine PSA (Druckschwankungsabsorptions)-Vorrichtung zur Gewinnung von Wasserstoff verwendet werden. Typischerweise wird das Spülgas, von dem Wasserstoff abgetrennt ist, als Treibstoff für eine Gasturbine verwendet. Ein Teil des Spülgenes oder Abgases aus der PSA-Vorrichtung kann als Treibstoff für einen Reformierofen einer üblichen Dampfreformierzvorrichtung verwendet werden, während er als Treibstoff für eine Gasturbine nach der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, da das erfindungsgemäße Verfahren keinen Reformierofen erfordert.

Ferner kann, wenn der Hochdruckdampf, der aus dem Methanolsynthesereaktor gewonnen wird, mit Abwärme von der Gasturbine erhitzt und als Kraftquelle verwendet wird, eine höhere Energieeffizienz erzielt werden.

Fig. 1 bis 4 zeigen Fließschemata für Verfahren zur Herstellung von Methanol unter Anwendung der Gasreformierstufe und der Methanolsynthesestufe, wie sie erfindungsgemäß angewandt werden.

Fig. 1 zeigt eine Ausführungsform bei der Methanol gebildet wird durch Entfernung einer vorher bestimmten Mengen an Kohlendioxidgas von dem Synthesegas, das in der Gasreformier-

stufe erhalten worden ist, mit rohem Methanol und anschließendes Einleiten des verbliebenen Synthesegases in den Methanolsynthesereaktor.

In Fig. 1 werden Kohlenwasserstoff als Rohmaterial aus einer Leitung 1 und ein Spülgas (aus der Methanolsynthesestufe) aus einer Leitung 16 vermischt, und das vermischte Gas wird durch eine Leitung 2 geführt. Das gemischte Gas wird mit einem Kompressor 30 komprimiert, mit einem Wärmeaustauscher 31 erhitzt und mit einer Vorrichtung zur Entfernung von Schwefel 32 der Schwefel entfernt. Dann wird ein Teil des gemischten Gases durch eine Leitung 3, die mit einer Heizvorrichtung 33 erhitzt wird, geführt, dann durch eine Leitung 4 mit Verfahrensdampf aus einer Leitung 5 vermischt, mit einem Wärmeaustauscher 34 erhitzt und dann in einen Gasreformierreaktor 7 über eine Leitung 6 geleitet

Eine erste Reformierreaktion findet in einem oberen Teil des Gasreformierreaktors 7 statt. Dann wird ein Rest des gemischten Gases (Wasserstoff und Spülgas), das durch eine Leitung 8 strömt, in einen unteren Teil des Gasreformierreaktors 7 geleitet zusammen mit Sauerstoff aus einer Leitung 9, und es wird eine partielle Oxidation durchgeführt. Dann findet eine zweite Reformierung statt, und dann wird ein reformiertes Gas durch eine Leitung 10 gewonnen. Das zweite reformierte Gas erwärmt die Rohre für die erste Reformierreaktion.

Das reformierte Gas wird angewandt zur Wärmegegewinnung in den Wärmeaustauschern 34 und 35, der Heizvorrichtung 33 und einem Wärmeaustauscher 36, und dann mit einem Kondensator 37 gekühlt, um nicht umgesetzten Dampf zu kondensieren und abzutrennen. Als Ergebnis erhält man ein Synthesegas. Eine vorbestimmte Menge Kohlendioxidgas wird von dem Synthesegas mit rohem Methanol in einer Kohlendioxidabsorptionssäule 10a entfernt. Rohes Methanol, das unter Ausnutzung der Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff usw. gekühlt worden ist, wird vorzugsweise als rohes Methanol verwendet, da die Menge an Kohlendioxidgas, das in dem rohen Methanol gelöst werden kann, zunimmt. Das Synthesegas, von dem Kohlendioxid entfernt worden ist, wird über eine Leitung 11 geleitet, mit einem Kompressor 38, der auch als Synthesegasumlaufvorrichtung verwendet wird, komprimiert, mit einem Wärmeaustauscher 39 erhitzt, durch eine Leitung 12 geleitet und dann in einen Fluidbett-Katalysatorreaktor 12a zur Synthese von Methanol geleitet. Die Reaktionswärme wird an Wasser im Inneren von Wärmeübertragungsrohren 12b übertragen, die im Inneren des Reaktors 12a angeordnet sind, und ein Hochdruckdampf wird aus einer Trennvorrichtung 41 gewonnen. In Fig. 1 wird der Hochdruckdampf wieder in dem Wärmeaustauscher 35 erhitzt. Dieser Hochdruckdampf kann weitgehend angewandt werden als Verfahrensdampf durch die Leitung 5 und als Kraftquelle für Kompressoren. Wasser wird über eine Leitung 42 eingespeist, und Boilerwasser ist geeignet zur Verwendung.

Stromaufwärts von dem Kompressor 38 und in der Leitung 11 wird das Synthesegas mit einem umlaufenden Gas kombiniert, das von einem Gas aus dem Reaktor 12a über eine Leitung 14 abgezweigt worden ist. In dem Reaktor 12a findet eine Methanolsynthesereaktion statt. Ein Reaktionsgas aus dem Reaktor 12a wird einer Wärmegewinnung in dem Wärmeaustauscher 39 unterworfen, mit einem Kondensator 40 gekühlt und in rohes Methanol und Gas mit einer Hochdruck-Trennvorrichtung 47 aufgetrennt. Ein Teil des Gases wird als umlaufendes Gas verwendet, das durch die Leitung 14 geht, und ein anderer Teil davon wird als Spülgas durch die Leitungen 15 und 16 geleitet und mit Kohlenwasserstoff als Rohmaterial kombiniert. Ein Rest des Spulgases wird durch Leitungen 17 und 20 geführt und als Treibstoff für eine Gasturbine (nicht gezeigt) verwendet. Das rohe Material wird in eine Niederdruck-Trennvorrichtung 43 über eine Leitung 21 geleitet und in rohes Methanol und ein gelöstes Gas aufgetrennt. Ferner wird das gelöste Gas mit Wasser über eine Waschsäule 44 gewaschen, um Methanol von dem gelösten Gas abzutrennen. Das abgetrennte rohe Methanol aus einer Hochdruck-Trennvorrichtung 47 wird mit dem rohen Methanol aus der Niederdruck-Trennvorrichtung 43 kombiniert und in eine Methanol-Reinigungs- vorrichtung über eine Leitung 25 eingeleitet. Das gelöste Gas, das abgetrennt worden ist, wird über die Leitungen 22 und 20 geführt und als Treibstoff für eine Gasturbine verwendet.

Fig. 2 zeigte eine modifizierte Ausführungsform, bei der Methanol gebildet wird durch Entfernung einer vorbestimmten Menge Kohlendioxid von einem Teil des Spulgases aus der Methanolsynthesestufe, und anschließendes Einleiten des erhaltenen Teils des Spulgases in einen Reaktor 12a zusammen mit einem Synthesegas.

In Fig. 2 wird ein Spülgas durch die Leitungen 15 und 17 geführt und dann in eine Kohlendioxidabsorptionssäule 17a rohes Methanol absorbiert Kohlendioxidgas, um es von dem Spülgas zu entfernen. Rohes Methanol, das auf eine niedrige Temperatur gekühlt ist, ist als solches vorteilhaft, da die Menge an gelöstem Kohlendioxidgas abnimmt. Das Spülgas, von dem Kohlendioxid entfernt worden ist, wird mit einem Kompressor 45 komprimiert, über eine Leitung 19 geführt, mit einem Synthesegas aus einer Leitung 11, stromabwärts von einem Kompressor 38, kombiniert und in einen Reaktor 12a eingeleitet.

Fig. 3 zeigte eine modifizierte Ausführungsform, bei der ein Gas aus einem Fluidkatalysatorreaktor 12a durch die Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet wird, und der sensiblen Wärme von Niedertemperatur-Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet wird, gekühlt wird und ein abgetrennter Gasteil wird in den Reaktor 12a als umlaufendes Gas zusammen mit dem Synthesegas eingeleitet.

Das Reaktionsgas aus dem Fluidkatalysatorreaktor 12a wird einer Wärmegewinnung mit einem Wärmeaustauscher 39 unterworfen, mit einem Kondensator 40 gekühlt und mit einem ro-

hen Methanolkondensator 26 gekühlt, um in rohes Methanol und Gas aufgetrennt zu werden. Der Kondensator 26 für rohes Methanol verwendet die Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff und die sensible Wärme von Niedertemperatur-Sauerstoffgas zum Kühlen des Reaktionsgases, so daß das rohe Methanol auf eine sehr niedrige Temperatur gekühlt werden kann und die Menge an Kohlendioxidgas, die in dem Methanol gelöst werden kann, deutlich erhöht werden kann.

Fig. 4 zeigt eine modifizierte Ausführungsform, bei der Wasserstoff von einem Teil eines Spülgases, das aus der Methanolsynthesestufe mit einer PSA (Druckschwankungsabsorptions)-Vorrichtung erhalten worden ist, abgetrennt wird und der abgetrennte Wasserstoff in einen Reaktor 12a eingeleitet wird, um Methanol zu erzeugen.

Ein Spülgas aus einer Leitung 17 wird in eine PSA-Vorrichtung 27 geleitet, um Wasserstoff abzutrennen, und der abgetrennte Wasserstoff wird mit einem Kompressor 46 komprimiert, durch eine Leitung 28 geleitet, mit einem Synthesegas, stromaufwärts von dem Kompressor 38, kombiniert und in den Reaktor 12a geleitet. Das Spülgas, von dem Wasserstoff entfernt worden ist, wird durch die Leitungen 18 und 20 geführt und als Treibstoff für eine Gasturbine verwendet.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden mehr im Detail in Bezug auf Beispiele erläutert. Die vorliegende Erfindung soll jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt sein.

Vergleichsbeispiele 1 - 2

Methanol wurde synthetisiert mit Hilfe einer Methanolsynthese-Testvorrichtung mit einem Fluidbett-Katalysatorreaktor mit einem Innendurchmesser von 0,31 m und einer Höhe von 20 m. Ein Cu-Zn-Zr-Al-Katalysator (mittlerer Teilchendurchmesser 60 μm , Teilchendichte 2,39 g/cm^3) wurde als Fluidkatalysator verwendet. Die Gaseintrittstemperatur in den Reaktor und der Druck wurden auf 200°C, 80,0 $\text{kg/cm}^2\cdot\text{G}$, SV = 9,310 (l/h), LV = 0,51 m/s eingestellt. Die Boilerwasser-temperatur wurde auf 230°C eingestellt, und das Umlaufverhältnis (umlaufendes Gas/Synthesegas) wurde auf 3,0 eingestellt. Unter diesen Bedingungen wurden gemischte Gase mit unterschiedlichen Zusammensetzungen umgesetzt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

T a b e l l e 1

	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Zusammensetzung von Synthesegas (Vol-%)		
CO	20,00	10,79
CO ₂	10,85	10,79
H ₂	66,22	75,50
CH ₄	2,39	2,39
N ₂	0,45	0,45
H ₂ O	0,09	0,09
Zusammensetzung von Gas in dem Reaktoreinlaß (Vol-%)		
CO	9,38	4,07
CO ₂	16,94	5,32
H ₂	49,99	82,70
CH ₄	19,32	6,25
N ₂	3,91	1,19
H ₂ O	0,04	0,05
CH ₃ OH	0,42	0,42
Stöchiometrisches	0,72	3,43
CO₂-Verhältnis	1,81	1,31
Ausbeute bezogen auf CO + CO₂ (%)	87,5	90,3
Methanolerzeugung (t/d)	10,3	7,4

B e i s p i e l 1

Nach dem in Fig. 1 gezeigten Fließschema wurde Kohlendioxidgas von einem Gas entfernt, das hergestellt worden war mit einer Gasreformiervorrichtung, und das erhaltene Gas wurde in eine Synthesevorrichtung zur Erzeugung von Methanol eingeleitet.

Die wesentlichen Reaktionsbedingungen in der Gasreformiervorrichtung und der Methanolsynthesevorrichtung waren wie folgt:

Einlaßtemperatur erste Reformierung 500°C

Einlaßdruck erste Reformierung 83,0 kg/cm²·G

Auslaßtemperatur erste Reformierung 790°C

Auslaßtemperatur zweite Reformierung 1030°C

Auslaßtemperatur Reformierreaktor 551°C

Auslaßdruck Reformierreaktor 79,7 kg/cm²·G

Einlaßtemperatur Methanolsynthesereaktor 198°C

Auslaßtemperatur Methanolsynthesereaktor 263°C

Druck Methanolsynthesereaktor 80,0 kg/cm²·G

Stöchiometrisches Verhältnis am Einlaß des Methanolsynthesereaktors 1,67

CO₂-Verhältnis am Einlaß des Methanolsynthesereaktors 0,997

Ausbeute bezogen auf CO + CO₂ 93,3 %

Die Tabellen 2 bis 6 zeigen Strömungsmengen und Zusammensetzungen der Hauptanteile bei der Erzeugung von 5000 t Methanol pro Tag. In den Tabellen 2 bis 6 umfassen Werte für CH₃OH Werte für ein Nebenprodukt. Als Ergebnis wurde ein Methanolverfahren erhalten, bei dem ein Energieverbrauch von 6,948 MMkcal pro Tonne gereinigtes Methanol erreicht wurde.

T a b e l l e 2

Kohlenstoffe als Rohmaterial	Strömungsanteil (1) (Leitung 3) (kg · mol/h)	Strömungsanteil (2) (Leitung 8) (kg · mol/h)	Zusammensetzung (mol-%)
CH ₄	3250,4	2167,1	78,68
C ₂ H ₆	270,8	180,5	6,55
C ₃ H ₈	105,2	70,2	2,55
C ₄ H ₁₀	48,2	32,1	1,17
C ₅ H ₁₂	16,4	10,9	0,40
C ₆ H ₁₄	5,5	3,8	0,14
CO	19,7	13,2	0,48
CO ₂	56,0	37,3	1,36
H ₂	330,5	220,4	8,00
N ₂	24,8	16,5	0,60
H ₂ O	0,2	0,1	0,00
CH ₃ OH	3,0	2,0	0,07
Gesamt	4130,7	2754,1	100,00

T a b e l l e 3

Dampf als Rohmaterial (Leitung 5) 12846,8 kg · mol/h

Sauerstoffgas (Leitung 9)

O ₂	3015,2 kg · mol/h	99,50 mol-%
N ₂	15,2 kg · mol/h	0,50 mol-%
Gesamt	3030,4 kg · mol/h	100,00 mol-%

T a b e l l e 4

	Auslaßgas der zweiten Reformierung (Leitung 10) (kg · mol/h)	(mol-%)	Synthesegas (Leitung 11) (kg · mol/h)	(mol-%)
CH ₄	555,9	1,53	511,9	2,21
CO ₂	2132,8	5,86	1994,3	8,62
CO	4806,4	13,20	4780,7	20,67
H ₂	15783,6	43,33	15751,8	68,11
N ₂	56,5	0,16	56,0	0,24
H ₂ O	13086,3	35,92	4,9	0,02
CH ₃ OH			30,4	0,13
Gesamt	36421,5	100,00	23130,0	100,00

T a b e l l e 5

	Einlaßgas Synthesereaktor (Leitung 12) (kg · mol/h)	(mol-%)	Auslaßgas (Leitung 13) (kg · mol/h)	(mol-%)
CH ₄	22426,1	21,42	22426,1	24,45
CO ₂	7618,9	7,28	5841,1	6,37
CO	7638,1	7,29	2922,2	3,19
H ₂	63600,0	60,73	48835,0	53,22
N ₂	2923,7	2,79	2923,7	3,19
H ₂ O	36,7	0,04	1820,9	1,99
CH ₃ OH	468,3	0,45	6955,5	7,59
Gesamt	104711,8	100,00	91724,5	100,00

T a b e l l e 6

	Umlaufendes Gas (Leitung 14) (kg · mol/h)	(mol-%)	Rohes Methanol (Leitung 25) (kg · mol/h)	(mol-%)
CH ₄	21917,7	26,87	0,9	0,01
CO ₂	5624,5	6,89	18,9	0,22
CO	2857,4	3,50	0,1	0,00
H ₂	47850,3	58,65	0,0	0,00
N ₂	2864,1	3,51	0,0	0,00
H ₂ O	31,8	0,04	2198,4	25,19
CH ₃ OH	438,0	0,54	6507,3	74,57
Gesamt	81583,8	100,00	8725,6	100,00

Menge an Spülgas

(Leitung 15) 1615,04 kg · mol/h

(Leitung 16) 939,27 kg · mol/h

B e i s p i e l 2

Nach dem Fließschema der Fig. 2 wurde Kohlendioxidgas von einem Teil eines Spülgases aus einer Methanolsynthesevorrichtung mit rohem Methanol entfernt, und das erhaltene Gas wurde in eine Synthesevorrichtung zur Erzeugung von Methanol eingeleitet.

Die wesentlichen Reaktionsbedingungen in der Gasreformierzvorrichtung und der Methanolsynthesevorrichtung waren wie folgt:

Einlaßtemperatur erste Reformierung 500°C

Einlaßdruck erste Reformierung 83,0 kg/cm²·G

Auslaßtemperatur erste Reformierung 790°C

Auslaßtemperatur zweite Reformierung 1030°C

Auslaßtemperatur Reformierreaktor 564°C

Auslaßdruck Reformierreaktor 79,7 kg/cm²·G

Einlaßtemperatur Methanolsynthesereaktor 198°C

Auslaßtemperatur Methanolsynthesereaktor 263°C

Druck Methanolsynthesereaktor 80,0 kg/cm²·G

Stöchiometrisches Verhältnis am Einlaß des Methanolsynthesereaktors 1,27

CO₂-Verhältnis am Einlaß des Methanolsynthesereaktors 1,08

Ausbeute bezogen auf CO + CO₂ 94,5 %

Die Tabellen 7 bis 11 zeigen Strömungsmengen und Zusammensetzungen der Hauptanteile bei der Erzeugung von 5000 t Methanol pro Tag. In den Tabellen 7 bis 11 umfassen Werte für CH₃OH Werte für ein Nebenprodukt. Als Ergebnis wurde ein Methanolverfahren erhalten, bei dem ein Energieverbrauch von 6,930 MMkcal pro Tonne gereinigtes Methanol erreicht wurde.

T a b e l l e 7

Gasreformier- vorrichtung	Strömungsanteil (1) (Leitung 3) (kg · mol/h)	Strömungsanteil (2) (Leitung 8) (kg · mol/h)	Zusammensetzung (mol-%)
CH ₄	3306,2	2208,0	79,43
C ₂ H ₆	267,2	178,4	6,42
C ₃ H ₈	103,9	69,3	2,50
C ₄ H ₁₀	47,6	31,7	1,14
C ₅ H ₁₂	16,2	10,8	0,39
C ₆ H ₁₄	5,6	3,8	0,14
CO	28,2	18,8	0,68
CO ₂	67,6	45,2	1,62
H ₂	289,6	193,4	6,96
N ₂	25,8	17,3	0,62
H ₂ O	0,2	0,2	0,01
CH ₃ OH	3,6	2,4	0,09
Gesamt	4161,7	2779,3	100,00

T a b e l l e 8

Dampf als Rohmaterial (Leitung 5) 10520,8 kg · mol/h

Sauerstoffgas (Leitung 9)

O ₂	3013,5 kg · mol/h	99,50 mol-%
N ₂	15,1 kg · mol/h	0,50 mol-%
Gesamt	3028,6 kg · mol/h	100,00 mol-%

T a b e l l e 9

	Auslaßgas der zweiten Reformierung (Leitung 10) (kg · mol/h)	(mol-%)	Synthesegas (Leitung 11) (kg · mol/h)	(mol-%)
CH ₄	721,5	2,13	721,5	3,15
CO ₂	1907,7	5,64	1907,7	8,32
CO	4980,6	14,73	4980,6	21,72
H ₂	15235,2	45,06	15235,2	66,45
N ₂	58,2	0,17	58,2	0,25
H ₂ O	10907,7	32,26	26,0	0,11
Gesamt	33810,9	100,00	22929,2	100,00

T a b e l l e 10

	Einlaßgas Synthesereaktor (Leitung 12) (kg · mol/h)	(mol-%)	Auslaßgas (Leitung 13) (kg · mol/h)	(mol-%)
CH ₄	43214,6	32,53	43214,6	36,08
CO ₂	10546,8	7,94	8922,5	7,45
CO	9803,4	7,38	4894,2	4,09
H ₂	64955,6	48,89	50263,7	41,96
N ₂	3635,2	2,74	3635,2	3,03
H ₂ O	69,4	0,05	1706,7	1,42
CH ₃ OH	626,5	0,48	7146,9	5,97
Gesamt	132851,5	100,00	119783,8	100,00

T a b e l l e 11

	Umlaufendes Gas (Leitung 14) (kg · mol/h)		Rohes Methanol (Leitung 25) (kg · mol/h)	
CH ₄	42273,5	38,72	7,1	0,08
CO ₂	8628,8	7,90	35,7	0,41
CO	4789,4	4,39	0,6	0,01
H ₂	49268,0	45,13	0,4	0,00
N ₂	3562,5	3,26	0,0	0,00
H ₂ O	40,1	0,04	2077,5	24,07
CH ₃ OH	612,9	0,56	6509,7	75,43
Gesamt	109175,2	100,00	8631,0	100,00

Menge an Spülgas

(Leitung 15) 2140,80 kg · mol/h

(Leitung 16) 1070,40 kg · mol/h

B e i s p i e l 3

Nach dem in Fig. 3 gezeigten Fließschema wurde die Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet wurde, und die sensible Wärme von Niedertemperatur-Sauerstoff als Kühlquelle in der Methanolsynthesevorrichtung zur Erzeugung von Methanol verwendet.

In Fig. 3 wurde ein Kondensator 26 für rohes Methanol unter Verwendung der Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff und der sensiblen Wärme von Niedertemperatur-Sauerstoff vor einer Hochdruck-Trennvorrichtung für rohes Methanol angeordnet.

Die wesentlichen Reaktionsbedingungen in der Gasreformiervorrichtung und der Methanolsynthesevorrichtung waren wie folgt:

Einlaßtemperatur erste Reformierung 500°C

Einlaßdruck erste Reformierung 83,0 kg/cm²·G

Auslaßtemperatur erste Reformierung 790°C

Auslaßtemperatur zweite Reformierung 1030°C

Auslaßtemperatur Reformierreaktor 564°C

Auslaßdruck Reformierreaktor 79,7 kg/cm²·G

Einlaßtemperatur Methanolsynthesreaktor 198°C

Auslaßtemperatur Methanolsynthesereaktor 263°C

Druck Methanolsynthesereaktor 80,0 kg/cm²·G

Stöchiometrisches Verhältnis am Einlaß des Methanolsynthesereaktors 1,39

CO₂-Verhältnis 1,12

Ausbeute bezogen auf CO + CO₂ 94,0 %

Die Tabellen 12 bis 16 zeigen Strömungsmengen und Zusammensetzungen der Hauptanteile bei der Erzeugung von 5000 t Methanol pro Tag. In den Tabellen 12 bis 16 umfassen Werte für CH₃OH Werte für ein Nebenprodukt. Als Ergebnis wurde ein Methanolverfahren erhalten, bei dem ein Energieverbrauch von 6,917 MMkcal pro Tonne gereinigtes Methanol erreicht wurde.

Außerdem war, wenn die Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff und die sensible Wärme von Niedertemperatur-Sauerstoffgas bei dem obigen Verfahren nicht ausgenutzt wurden, das stöchiometrische Verhältnis am Einlaß des Methanolsynthesereaktors 1,07, das CO₂-Verhältnis war 1,31, die Ausbeute, bezogen auf CO + CO₂, betrug 94,0 % und der Energieverbrauch pro Tonne gereinigtem Methanol betrug 6,929 MMkcal.

T a b e l l e 12

Gasreformier- vorrichtung	Strömungsanteil (1) (Leitung 3) (kg · mol/h)	Strömungsanteil (2) (Leitung 8) (kg · mol/h)	Zusammensetzung (mol-%)
CH ₄	3242,7	2162,2	78,37
C ₂ H ₆	267,6	178,4	6,47
C ₃ H ₈	104,1	69,4	2,51
C ₄ H ₁₀	47,6	31,7	1,15
C ₅ H ₁₂	16,2	10,8	0,39
C ₆ H ₁₄	5,6	3,8	0,14
CO	24,1	16,1	0,58
CO ₂	68,3	45,5	1,65
H ₂	331,3	220,9	8,00
N ₂	29,6	19,7	0,72
H ₂ O	0,1	0,0	0,00
CH ₃ OH	1,0	0,6	0,02
Gesamt	4138,2	2759,1	100,00

T a b e l l e 13

Dampf als Rohmaterial (Leitung 5) 12776,6 kg · mol/h

Sauerstoffgas (Leitung 9)

O ₂	3003,2 kg · mol/h	99,50 mol-%
N ₂	15,1 kg · mol/h	0,50 mol-%
Gesamt	3018,3 kg · mol/h	100,00 mol-%

T a b e l l e 14

	Auslaßgas der zweiten Reformierung (Leitung 10) (kg · mol/h)	Auslaßgas der zweiten Reformierung (Leitung 10) (mol-%)	Synthesegas (Leitung 11) (kg · mol/h)	Synthesegas (Leitung 11) (mol-%)
CH ₄	553,6	1,53	553,2	2,38
CO ₂	2133,5	5,88	2121,5	9,13
CO	4797,2	13,22	4794,0	20,62
H ₂	15697,2	43,26	15685,7	67,48
N ₂	64,4	0,18	64,4	0,28
H ₂ O	13038,4	35,93	26,4	0,11
Gesamt	36284,3	100,00	23245,2	100,00

T a b e l l e 15

	Einlaßgas Synthesereaktor (Leitung 12) (kg · mol/h)	Einlaßgas Synthesereaktor (Leitung 12) (mol-%)	Auslaßgas (Leitung 13) (kg · mol/h)	Auslaßgas (Leitung 13) (mol-%)
CH ₄	24449,0	23,37	24449,0	26,70
CO ₂	8949,3	8,56	7154,4	7,81
CO	7997,9	7,65	3275,4	3,58
H ₂	59700,5	57,07	44870,7	48,99
N ₂	3341,7	3,19	3341,7	3,65
H ₂ O	33,9	0,03	1835,3	2,00
CH ₃ OH	130,2	0,13	6654,1	7,27
Gesamt	104602,5	100,00	91580,6	100,00

T a b e l l e 16

	Umlaufendes Gas (Leitung 14) (kg · mol/h)	(mol-%)	Rohes Methanol (Leitung 25) (kg · mol/h)	(mol-%)
CH ₄	23896,1	29,37	1,1	0,01
CO ₂	6827,9	8,39	41,7	0,47
CO	3203,8	3,94	0,1	0,00
H ₂	44015,4	54,10	0,0	0,00
N ₂	3276,9	4,03	0,0	0,00
H ₂ O	7,5	0,01	2237,8	25,46
CH ₃ OH	130,2	0,16	6507,7	74,06
Gesamt	81357,8	100,00	8788,4	100,00

Menge an Spülgas

(Leitung 15) 1521,28 kg · mol/h

(Leitung 16) 500,74 kg · mol/h

B e i s p i e l 4

Nach dem in Fig. 4 gezeigten Fließschema wurde von einem Spülgas aus einer Methanol-synthesevorrichtung mit einer PSA (Druckschwankungsabsorptions)-Vorrichtung abgetrennter Wasserstoff in die Methanol-synthesevorrichtung zur Erzeugung von Methanol eingeleitet.

In Fig. 4 wurde Wasserstoff von einem Spülgas aus der Leitung 17 mit der PSA-Vorrichtung 27 abgetrennt und in die Methanol-synthesevorrichtung durch die Leitung 28 zusammen mit reformiertem Gas eingeleitet.

Die wesentlichen Reaktionsbedingungen in der Gasreformievorrichtung und der Methanol-synthesevorrichtung waren wie folgt:

Einlaßtemperatur erste Reformierung 500°C

Einlaßdruck erste Reformierung 83,0 kg/cm²·G

Auslaßtemperatur erste Reformierung 790°C

Auslaßtemperatur zweite Reformierung 1031°C

Auslaßtemperatur Reformierreaktor 569°C

Auslaßdruck Reformierreaktor 79,7 kg/cm²·G

Einlaßtemperatur Methanol-synthesereaktor 198°C

Auslaßtemperatur Methanol-synthesereaktor 263°C

Druck Methanolsynthesereaktor 80,0 kg/cm²·G

Stöchiometrisches Verhältnis am Einlaß des Methanolsynthesereaktors 1,45

CO₂-Verhältnis 0,995

Ausbeute bezogen auf CO + CO₂ 93,9 %

Die Tabellen 17 bis 21 zeigen Stromungsmengen und Zusammensetzungen der Hauptanteile bei der Erzeugung von 5000 t Methanol pro Tag. Als Ergebnis wurde ein Methanolverfahren erhalten, bei dem ein Energieverbrauch von 6,846 MMkcal pro Tonne gereinigtes Methanol erreicht wurde.

T a b e l l e 17

Gasreformier- vorrichtung	Strömungsanteil (1) (Leitung 3) (kg · mol/h)	Strömungsanteil (2) (Leitung 8) (kg · mol/h)	Zusammensetzung (mol-%)
CH ₄	3380,6	2253,5	78,67
C ₂ H ₆	277,4	184,9	6,45
C ₃ H ₈	107,8	71,9	2,51
C ₄ H ₁₀	49,3	32,9	1,15
C ₅ H ₁₂	16,8	11,2	0,39
C ₆ H ₁₄	5,9	3,9	0,14
CO	26,9	18,0	0,63
CO ₂	66,6	44,5	1,55
H ₂	343,6	229,0	8,00
N ₂	18,4	12,2	0,43
H ₂ O	0,1	0,1	0,00
CH ₃ OH	3,6	2,4	0,08
Gesamt	4297,0	2864,5	100,00

T a b e l l e 18

Dampf als Rohmaterial (Leitung 5) 10809,6 kg · mol/h
 Sauerstoffgas (Leitung 9)

O ₂	3068,4 kg · mol/h	99,50 mol-%
N ₂	15,4 kg · mol/h	0,50 mol-%
Gesamt	3083,8 kg · mol/h	100,00 mol-%

T a b e l l e 19

	Auslaßgas der zweiten Reformierung (Leitung 10) (kg · mol/h)	(mol-%)	Synthesegas (Leitung 11) (kg · mol/h)	(mol-%)
CH ₄	767,3	2,22	767,3	3,21
CO ₂	1943,7	5,61	1943,7	8,13
CO	5070,2	14,65	5070,2	21,20
H ₂	15613,2	45,11	16071,3	67,18
N ₂	46,0	0,13	46,0	0,19
H ₂ O	11172,3	32,28	21,8	0,09
Gesamt	34612,7	100,00	23920,3	100,00

T a b e l l e 20

	Einlaßgas Synthesereaktor (Leitung 12) (kg · mol/h)	(mol-%)	Auslaßgas (Leitung 13) (kg · mol/h)	(mol-%)
CH ₄	29325,1	25,93	29325,1	29,37
CO ₂	8760,3	7,74	7115,3	7,12
CO	8806,3	7,79	3831,0	3,84
H ₂	63774,6	56,39	48889,1	48,96
N ₂	1888,0	1,67	1888,0	1,89
H ₂ O	41,7	0,04	1699,9	1,70
CH ₃ OH	497,5	0,44	7103,9	7,12
Gesamt	113093,5	100,00	99852,5	100,00

Tabelle 21

	Umlaufendes Gas (Leitung 14) (kg · mol/h)	(mol-%)	Rohes Methanol (Leitung 25) (kg · mol/h)	(mol-%)
CH ₄	28557,8	32,03	5,6	0,06
CO ₂	6816,6	7,64	47,4	0,54
CO	3736,1	4,19	0,2	0,00
H ₂	47703,3	53,49	0,9	0,01
N ₂	1842,0	2,07	0,0	0,00
H ₂ O	19,9	0,02	2095,7	23,97
CH ₃ OH	497,0	0,56	6595,1	75,42
Gesamt	89172,7	100,00	8744,9	100,00

Menge an Spülgas

(Leitung 15) 2140,8 kg · mol/h

(Leitung 16) 1070,4 kg · mol/h

Der Fluidbett-Katalysatorreaktor besitzt die folgende Vorteile. (1) Nicht nur Gas, sondern auch Katalysatorteilchen kommen mit den Wärmeaustauscherrohren in dem Reaktor in Kontakt, so daß eine hohe Effizienz der Wärmeübertragung erreicht werden kann. (2) Die Wärme ist gut in der Katalysatorschicht verteilt, so daß die Reaktionstemperatur gleichförmig ist und kein lokaler Temperaturanstieg auftritt. Als Ergebnis kann die Reaktivität verbessert werden, und die Konzentration an aktiven Komponenten (CO + CO₂) kann erhöht werden. Die Menge an zirkulierendem Gas kann daher verringert werden. (3) Aufgrund der gleichförmigen Temperaturverteilung und der hohen Effizienz der Wärmeübertragung, besitzt der gewonnene Hochtemperaturdampf einen höheren Druck. (4) Der Druckverlust in dem Reaktor ist deutlich gering, verglichen mit einem Mehrrohrreaktor mit einem Festbettkatalysator. (5) Die Reaktionstemperatur ist gleichförmig, und daher tritt kein lokaler Temperaturanstieg auf, so daß die Menge an Nebenprodukten klein ist und die Wärmeeffizienz in den Destillations- und Reinigungsstufen verbessert werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden eine Kombination einer Gasreformierstufe, in der ein erstes reformiertes Gas partiell oxidiert wird und nochmals reformiert wird, und das erhaltene zweite reformierte Hochtemperaturgas als Wärmequelle für die erste Reformierung verwendet wird, und ein Fluidbett-Katalysatorreaktor mit den oben beschriebenen Vorteilen an-

gewandt und die vorliegende Erfindung definiert die Zusammensetzung eines Einspeisgases in den Reaktor. Wenn die Reaktionsbedingungen und das Verfahren so gewählt werden, daß sie für die definierte Zusammensetzung eines Einspeisgases geeignet sind, kann ein Verfahren zur Erzeugung von Methanol geliefert werden, das eine Erhöhung der Kapazität einer Vorrichtung zur Erzeugung von Methanol mit hoher Energieeffizienz erlaubt.

11.12.97

94 307 875.8
MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Methanol, umfassend eine erste Reformierstufe der katalytischen Umsetzung eines Kohlenwasserstoffes als Rohmaterial mit Dampf, eine partielle Oxidationsstufe der partiellen Oxidierung eines Ausgangsgases aus der obigen ersten Reformierstufe durch Zusatz von Sauerstoffgas, eine zweite Reformierstufe der katalytischen Umsetzung eines Ausgangsgases aus der obigen partiellen Oxidationsstufe mit Dampf, eine Stufe der Anwendung eines Gases mit hoher Temperatur, erhalten aus der zweiten Reformierstufe, als Wärmequelle für die erste Reformierstufe, eine Stufe der Synthesegasherstellung durch Abtrennung von Dampf aus dem als die oben angegebene Wärmequelle verwendeten Gas zur Herstellung eines Synthesegases, und eine Stufe der Methanolsynthese, umfassend das Einführen des Synthesegases in einen Methanolsynthesereaktor mit einem Fluidbettkatalysator, wobei:

- ein Anteil eines Gases aus dem Methanolsynthesereaktor erneut in den Methanolsynthesereaktor als umlaufendes Gas zusammen mit dem Synthesegas eingeleitet wird,
- ein restlicher Teil des Gases aus dem Methanolsynthesereaktor in die erste Reformierstufe als Spülgas zusammen mit dem Kohlenwasserstoff als Rohmaterial eingeleitet wird, und
- mindestens eine Stufe, ausgewählt aus (a), (b), (c) und (d), durchgeführt wird, um das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenoxiden in einem Speisegas, das in den Methanolsynthesereaktor eingeleitet wird, angegeben durch $[H_2/(2CO + 3CO_2)]$ auf 1,0 bis 2,7 zu bringen und das Molverhältnis CO_2/CO in dem Speisegas auf 0,6 bis 1,2 zu bringen,

- (a) Einleiten des Synthesegases in den Methanolsynthesereaktor, nachdem Kohlendioxidgas von dem Synthesegas entfernt worden ist;
- (b) Entfernen von Kohlendioxidgas von einem Teil des Spülgases und Einleiten jenes Teils des Spülgases in den Methanol-synthesereaktor zusammen mit dem Synthesegas;
- (c) Kühlen des in der Methanolsynthesestufe erhaltenen Gases mittels der Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet werden soll, und/oder durch Sauerstoff niedriger Temperatur, der in der Gasreformierstufe verwendet werden soll, um das Gas in ein Speisegas und rohes Methanol zu trennen, das eine große Menge Kohlendioxidgas lösen kann, und Einleiten des Speisegases als umlaufendes Gas in den Methanolsynthesereaktor zusammen mit dem Synthesegas, und
- (d) Abtrennen von Wasserstoff von einem Teil des Spülgases und Einleiten des abgetrennten Wasserstoffs in den Methanol-synthesereaktor zusammen mit dem Synthesegas.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren umfaßt:

- a) eine erste Reformierstufe des Mischens eines Teils des Spülgases mit dem Kohlenwasserstoff als Rohmaterial zur Erzeugung eines gemischten Gases, Einstellen von 40 bis 80 Mol-% des gemischten Gases auf ein Molverhältnis (D/K), von Dampf (D) zu Kohlenwasserstoff (K) von 1,5 bis 4,0 und Einleiten des eingestellten gemischten Gases in die erste Reformierstufe zur Durchführung der ersten Reformierreaktion, so daß an den Auslaßöffnungen der Reaktionsrohre ein Druck von 25 bis 95 Atmosphären und eine Temperatur von 700 bis 800°C herrscht,

11.12.87

94 307 875.8

- 3 -

b) eine partielle Oxidationsstufe der Zugabe von Sauerstoffgas in einer Menge von 0,40 bis 0,46 Mol pro Mol Gesamtkohlenstoff des Kohlenwasserstoffs als Ausgangsmaterial zu einem ersten reformierten Gas und einem Rest des oben angegebenen gemischten Gases zur Durchführung einer partiellen Oxidation, und

c) eine Stufe der Verwendung eines zweiten reformierten Gases, das aus der zweiten Reformierstufe erhalten worden ist, als Wärmequelle für die erste Reformierstufe, des Abtrennens von nicht umgesetztem Dampf durch Wärmerückgewinnung und Kühlen und des Einleitens des Synthesegases in den Methanolsynthesereaktor.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Synthesegas in den Methanolsynthesereaktor über eine Kompressionsstufe eingeleitet wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Kohlendioxidgas von dem Synthesegas in Stufe (a) entfernt wird, indem man rohes Methanol, das aus der Methanolsynthesestufe erhalten worden ist, das Kohlendioxidgas absorbieren lässt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das rohe Methanol gekühlt wird mittels der Verdampfungswärme von flüssigem Sauerstoff, der in der Gasreformierstufe verwendet werden soll, und/oder durch Sauerstoff niedriger Temperatur, der in der Gasreformierstufe verwendet werden soll, vor dem Absorbieren des Kohlendioxidgases.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Wasserstoff von einem Teil des Spülgases in Stufe (d) abgetrennt wird mit Hilfe einer Druckschwankungsadsorptionsvorrichtung.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Spülgas, von dem Wasserstoff abgetrennt worden ist, als Treibstoff für einen Gasturbinenmotor verwendet wird.

11.12.97

94 307 875.8

- 4 -

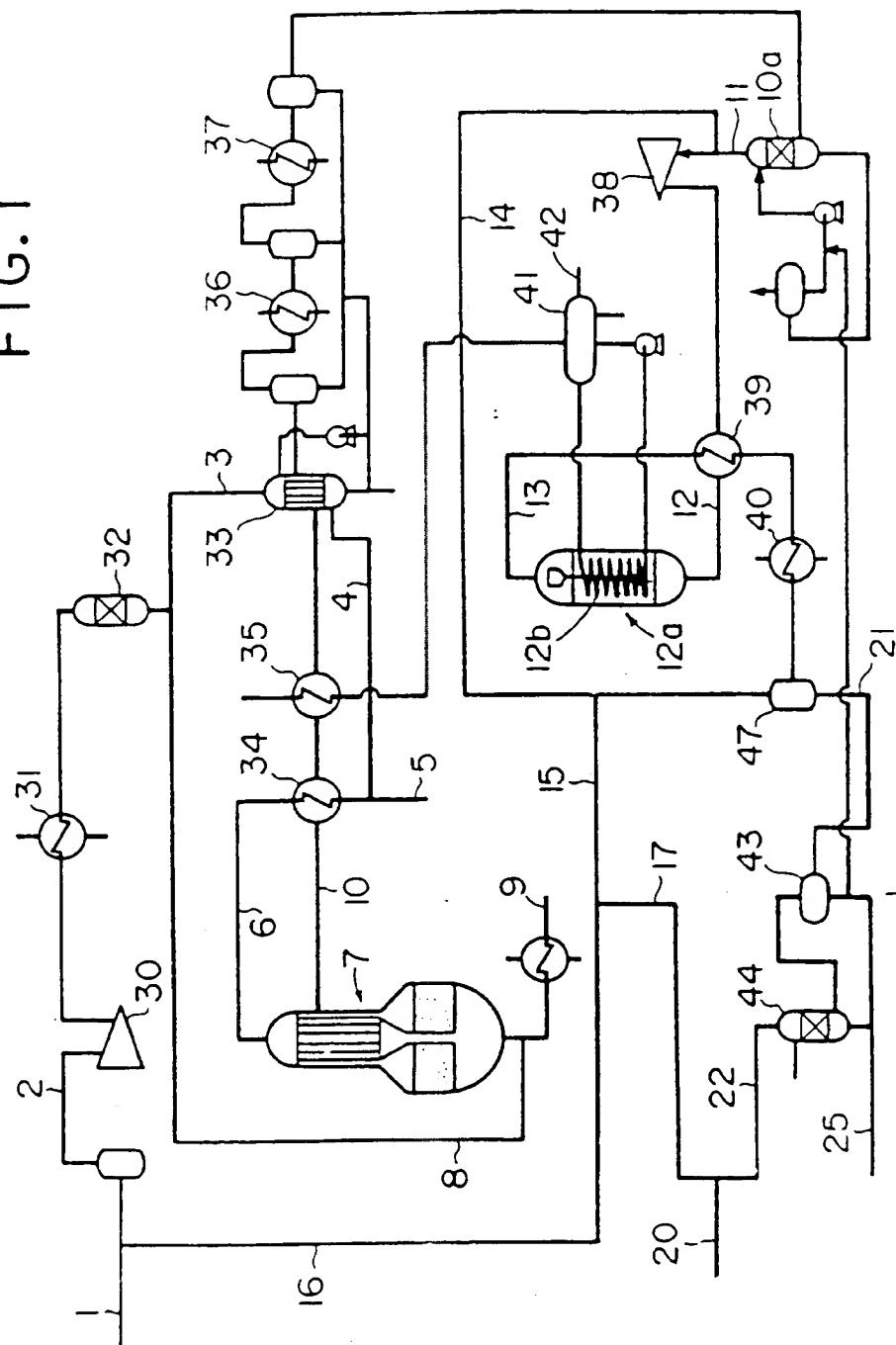
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei ein Teil des Spülgases als Treibstoff für einen Gasturbinenmotor verwendet wird.

6258

11.12.97

1 / 4

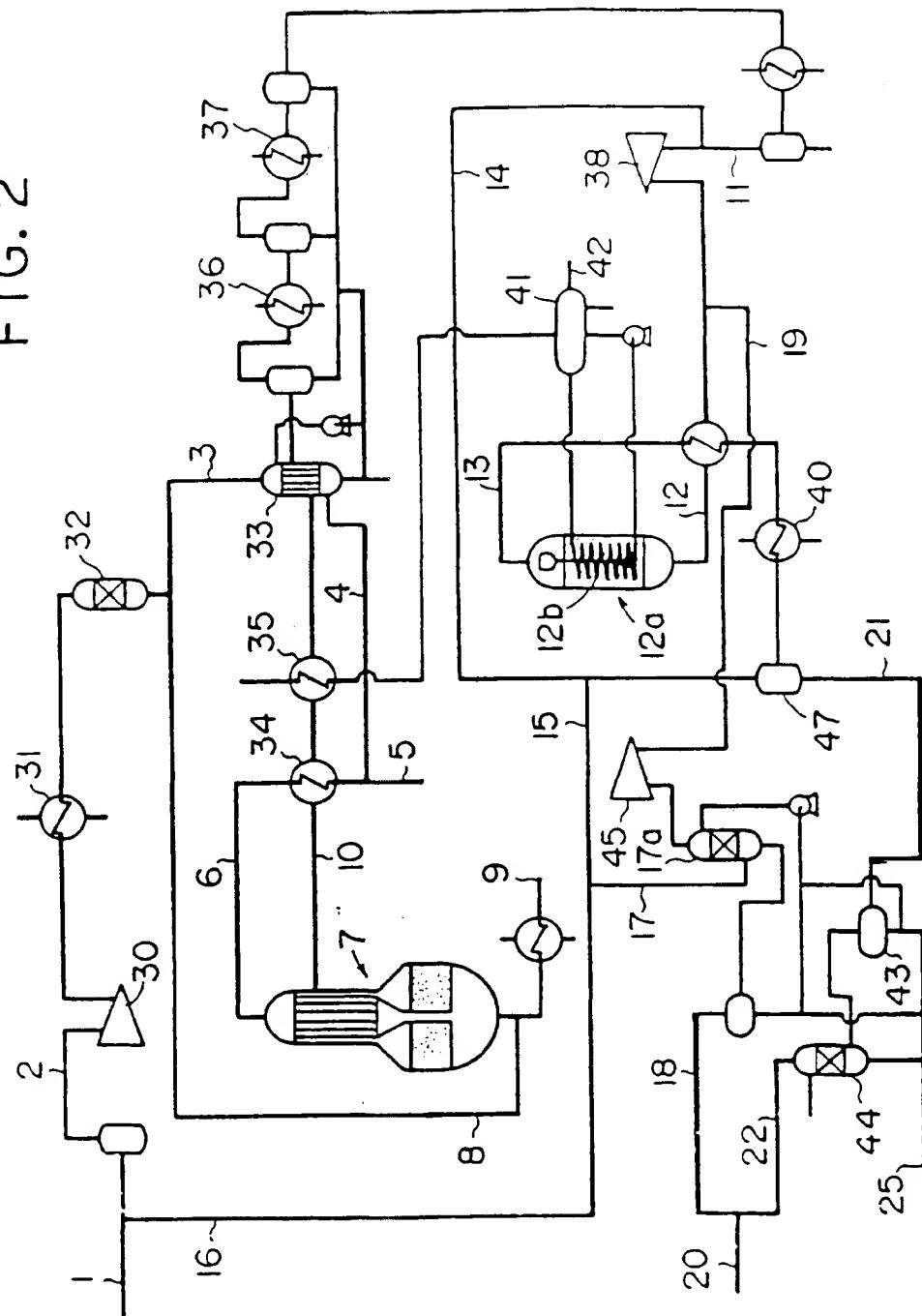
—
G.
—



11.12.97

2 / 4

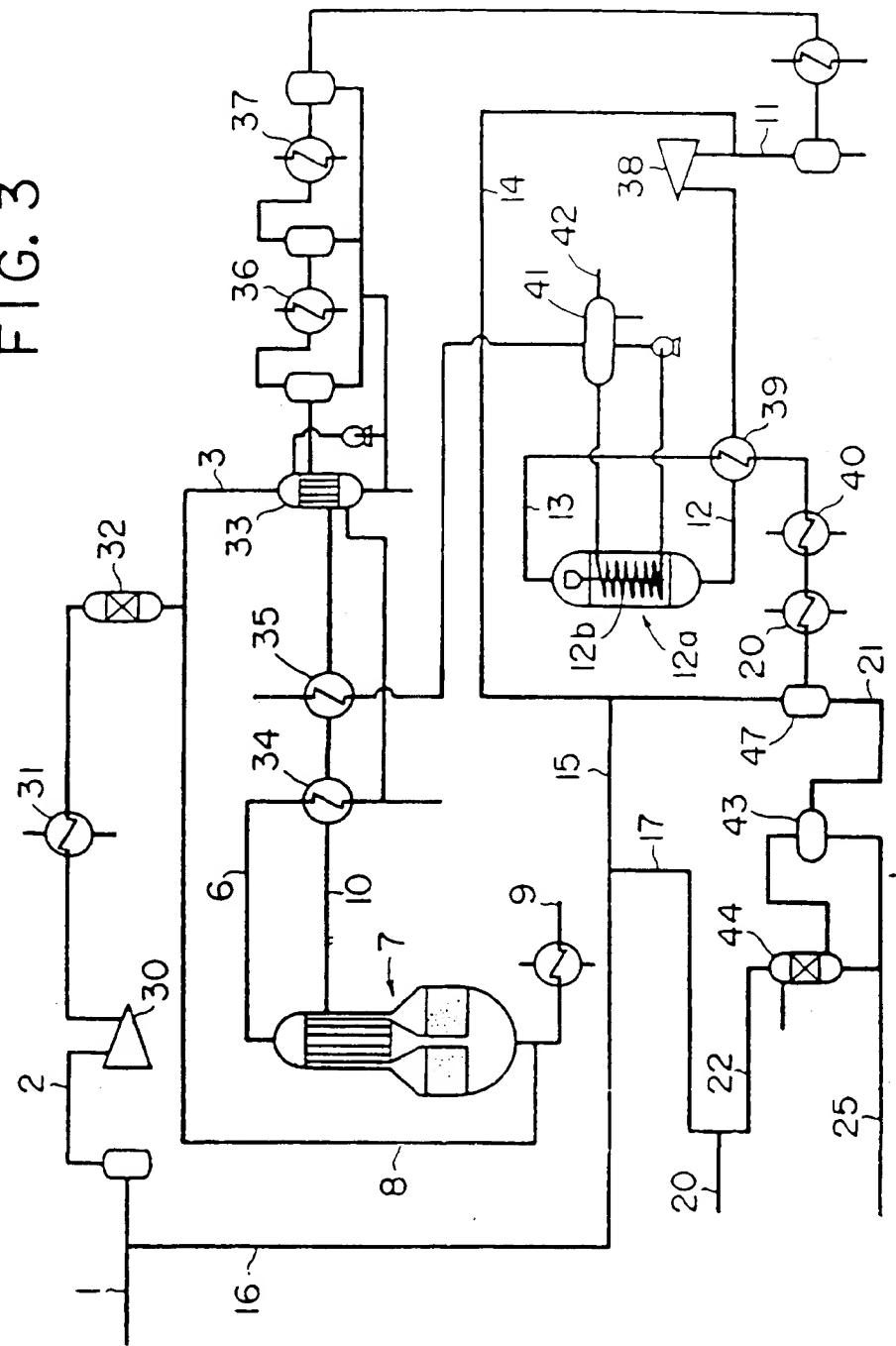
2
G.
—
E.



11.12.97

3 / 4

FIG. 3



11.12.97

4 / 4

FIG. 4

